

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Hitoshi YAMADA, et al.**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **August 18, 2003**

For: **METHOD FOR FORMING METAL OXIDE FILM AND METHOD FOR FORMING  
SECONDARY ELECTRON EMISSION FILM IN GAS DISCHARGE TUBE**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: August 18, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-238403, filed August 19, 2002**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

*William L. Brooks*

William L. Brooks  
Attorney for Applicants  
Reg. No. 34,129

WLB/jaz  
Atty. Docket No. **030933**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-238403

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-238403 ]

出 願 人

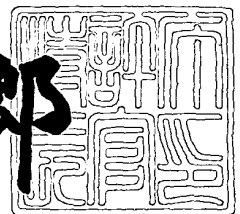
Applicant(s):

富士通株式会社

2003年 1月10日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3104512

【書類名】 特許願

【整理番号】 0295217

【提出日】 平成14年 8月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 13/14  
C03C 17/27

【発明の名称】 金属酸化膜の形成方法及びガス放電管の2次電子放出膜  
形成方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通  
株式会社内

【氏名】 山田 斉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通  
株式会社内

【氏名】 渡海 章

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通  
株式会社内

【氏名】 石本 学

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通  
株式会社内

【氏名】 中澤 明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通  
株式会社内

【氏名】 粟本 健司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通  
株式会社内

【氏名】 篠田 傳

【特許出願人】

【識別番号】 000005223

【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065248

【弁理士】

【氏名又は名称】 野河 信太郎

【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014203

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705357

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化膜の形成方法及びガス放電管の2次電子放出膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 管の内壁に形成された有機金属化合物を含む塗布膜を熱処理することで金属酸化膜を形成するに際して、熱処理の前又は熱処理と同時に、塗布膜を紫外線照射処理又はオゾン処理することを特徴とする金属酸化膜の形成方法。

【請求項2】 紫外線照射処理又はオゾン処理が、熱処理前に行われ、塗布膜の乾燥処理と並行して行われる請求項1に記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項3】 紫外線照射処理が、所定パターンのマスクを介して行われることで、所定パターンの金属酸化膜を形成する請求項1又は2に記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項4】 管が、0.5～2mmの大きさの開口部と、30cm～3mの長さを有する請求項1～3のいずれかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項5】 内径が2mm以下の細長いガラス管の内面に2次電子放出膜を形成したガス放電管の2次電子放出膜形成方法であって、

前記ガラス管の内壁に塗布された有機金属化合物を含む塗布膜を熱処理することで金属酸化膜からなる2次電子放出膜を形成するに際して、熱処理の前又は熱処理と同時に、塗布膜を紫外線照射処理又はオゾン処理することを特徴とするガス放電管の2次電子放出膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化膜の形成方法及びガス放電管の2次電子放出膜形成方法に関する。更に詳しくは、本発明は、管の内壁に金属酸化膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

管の内壁に対して、金属酸化膜を形成する方法は、種々知られているが、例えば、有機金属化合物を含む塗布液を管の内壁に塗布して塗布膜とし、この塗布膜を熱処理することで金属酸化膜を形成する方法が一般的に使用されている。

## 【 0 0 0 3 】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記方法で金属酸化膜を形成した場合、金属酸化膜の厚さが不均一となるという課題があった。この課題は、内径が 2 m m 以下の細管において、特に顕著に生じていた。

厚さが不均一になる原因は、有機金属化合物を含む塗布膜を熱処理する時に、有機金属化合物の融点に到達した瞬間、塗布膜の粘性が急激に低下して、立体的な面に塗られた塗布液は重力により流れ落ちて厚さが不均一になり、そのまま金属酸化膜に変換されてしまうからである。金属酸化膜の厚さが不均一になると、膜割れが誘発されるとともに、金属酸化物膜に求められている特性、たとえば 2 次電子放出特性、抵抗値の部分的ばらつきが発生することとなる。

そのため、熱処理することにより金属酸化膜となる有機金属化合物を使用して、管の内壁のような立体的な面に対してより均一な厚さで金属酸化膜を形成する方法の提供が望まれていた。

## 【 0 0 0 4 】

## 【課題を解決するための手段】

かくして本発明によれば、管の内壁に形成された有機金属化合物を含む塗布膜を熱処理することで金属酸化膜を形成するに際して、熱処理の前又は熱処理と同時に、塗布膜を紫外線照射処理又はオゾン処理することを特徴とする金属酸化膜の形成方法が提供される。

更に、本発明によれば、内径が 2 m m 以下の細長いガラス管の内面に 2 次電子放出膜を形成したガス放電管の 2 次電子放出膜形成方法であって、

前記ガラス管の内壁に塗布された有機金属化合物を含む塗布膜を熱処理することで金属酸化膜からなる 2 次電子放出膜を形成するに際して、熱処理の前又は熱処理と同時に、塗布膜を紫外線照射処理又はオゾン処理することを特徴とするガス放電管の 2 次電子放出膜形成方法が提供される。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、熱処理することで金属酸化膜となる有機金属化合物を含む塗布液を管内壁のような立体的な面に塗布することで得られた塗布膜に、紫外線を照射するか又はオゾン処理することにより、塗布膜中の有機金属化合物の分解、金属酸化物のクラスタ化を促すことを特徴の1つとしている。

この特徴により、その後の熱処理の温度が有機金属化合物の融点に到達しても、一部分解した有機金属化合物はまだ融点に達しないため、それを含む領域では塗布膜の粘性が保たれる。また、より分解が進んで金属酸化膜のクラスタ化した領域は、前記領域よりもより高い粘度を保持する。このように熱処理の温度下でも塗布膜の粘性が急激に低下しないので、塗布膜の熱垂れを抑制することができる。

## 【 0 0 0 6 】

具体的には、図1(a)及び図2(a)の斜視図、図1(b)及び図2(b)の断面図に示すように、管aの内壁に形成された塗布膜bに紫外線照射又はオゾン処理し、熱処理することで図1(d)及び図2(d)に示すように、厚さが均一な金属酸化物膜cを得ることができる。図2(a)中、dはオゾンを含む気体を意味する。これに対して、図1(c)及び図2(c)に示すように、紫外線照射又はオゾン処理しない場合、金属酸化物膜cの厚さは不均一となる。

## 【 0 0 0 7 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では、まず、管の内壁に有機金属化合物を含む塗布膜を形成する。

管は、特に限定されず、種々の形状及び材料からなる管を使用することができる。具体的には、管の側面に垂直な断面形状として、丸以外に、楕円、トラック形状や、四角、五角等の多角形、不定形等が挙げられる。また、管は、直管でも、曲管でもよい。管の材質としては、ガラスや、アルミニウム、鉄、銅等の金属が挙げられる。更に、本発明の方法は、管の側面に垂直な断面における開口部の大きさ（丸の場合は直径を、それ以外の場合は最大長さを意味する）が、5mm以下の場合に特に効果を奏する。より好ましい開口部の大きさは、0.5～5m

mであり、更に好ましくは0.5～2 mmである。また、管の長さは、10 cm以上であることが好ましく、30 cm～3 mであることがより好ましい。

#### 【0008】

次に、本発明で利用できる有機金属化合物としては、熱処理することで金属酸化物となり、紫外線の照射又はオゾン処理により分解する化合物であれば特に限定されない。例えば、マグネシウム、アルミニウム、チタニウム、スズ、カルシウム、ケイ素等の金属の脂肪酸塩又はアルコキシドが挙げられる。

金属アルコキシドとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール等の低級アルコールと金属とのアルコキシドが挙げられる。

脂肪酸としては、例えば、脂肪族モノカルボン酸や、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸、脂肪族テトラカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸が挙げられる。また、脂肪酸を構成する炭素鎖は、飽和でも、不飽和でもよい。更に、炭素鎖には置換基が存在していてもよい。置換基の種類は特に限定されないが、脂肪酸の分解又は燃焼時に残存しやすいものは好ましくない。

#### 【0009】

より具体的には、飽和脂肪族モノカルボン酸として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、n-ウンデシレン酸、ラウリン酸、n-トリデシレン酸、ミリスチン酸、n-ペンタデシレン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

#### 【0010】

不飽和脂肪族モノカルボン酸としては、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、テトラデセン酸、ヘキサデセン酸、オクタデセン酸等のオレフィンモノカルボン酸、プロピオール酸、テトロール酸、エチルプロピオール酸、プロピルプロピオール酸、ブチルプロピオール酸、アミルプロピオール酸、ウンデシン酸、ステアロール酸等のアセチレンモノカルボン酸、ペンタジエン酸、ジアリル酢酸、ゲラニウム酸、デカジエン酸等のジオレフィンモノカルボン酸、オクタトリエン酸、リノレン酸、オレイ



ン酸等の高度不飽和モノカルボン酸が挙げられる。

飽和脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸等が挙げられる。

不飽和脂肪族ジカルボン酸としては、ブテン二酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸等のオレフィンジカルボン酸、ムコン酸のようなジオレフィンジカルボン酸が挙げられる。

#### 【0011】

本発明では、脂肪酸と金属との塩が好ましい。その理由は、脂肪酸塩は、加熱により分解又は燃焼しやすく、溶剤溶解性が高く、分解又は燃焼後の膜が緻密であり、取り扱いが容易（安全性も含めて）であり、安価であり、多くの金属との塩の合成が容易であるという性質を有しているからである。更に、脂肪酸の内、炭素数2～19の飽和脂肪族モノカルボン酸を使用することが好ましい。特に好ましい脂肪酸は、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、ペラルゴン酸である。

#### 【0012】

有機金属化合物を含む塗布膜は、その有機金属化合物を含む塗布液を管内に塗布することで形成することができる。塗布液は、少なくとも有機金属化合物と有機溶媒とからなり、作業性が良好な粘度に塗布組成物の粘度を調整するために、増粘剤を加えてもよい。なお、塗布液の粘度は、1～10万cpsであることが好ましく、100～1000cpsであることがより好ましい。ここで、本明細書において粘度は、スパイラル粘度計により測定した値である。

有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール等の1級アルコールが挙げられる。これら有機溶媒は、単独でも複数組み合わせ用いてもよい。

#### 【0013】

増粘剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジヘキシレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレ

ングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の1級アルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 $\alpha$ -テルピネオール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルが挙げられる。これら増粘剤は、単独でも複数組み合わせ用いてもよい。

なお、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 $\alpha$ -テルピネオール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルは、管が長い場合有用である。

#### 【0014】

塗布膜の厚さは、最終的に形成される保護膜、透明電極膜、誘電体膜又は2次電子放出膜の厚さが、熱処理により、当初の厚さの95～60%程度減少するため、この減少を考慮して決定することが好ましい。具体的には、0.5～10  $\mu$ mであることが好ましい。0.5  $\mu$ mより薄い場合、均一な厚さの塗布膜を得ることが困難であるため好ましくない。一方、10  $\mu$ mより厚い場合、熱処理時に塗布膜が重力により流れやすくなり、均一な厚さの金属酸化膜を得ることが困難であるため好ましくない。より具体的には、保護膜の場合、形成される金属酸化物膜の保護性能によっても異なるが、2～3  $\mu$ mであることが好ましい。透明電極膜としては、形成される金属酸化物膜の導電性によっても異なるが、0.5～1  $\mu$ mであることが好ましい。誘電体膜としては、形成される金属酸化物膜の誘電特性によっても異なるが、2～5  $\mu$ mであることが好ましい。2次電子放出膜としては、形成される金属酸化物膜の2次放電特性によっても異なるが、0.1～1  $\mu$ mであることが好ましい。

#### 【0015】

塗布膜の形成方法は、特に限定されず、公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、管を開口端が上下になるように縦に保持し、塗布液を通過させることにより形成することができる。別の方法として、管の一方の開口端に塗布液を注入し、この開口端を中心とするスピコート法によっても形成することができる。塗布の際、必要に応じて、管を加熱してもよく、また、管内を減圧状態にしておいてもよい。

## 【 0 0 1 6 】

本発明では、塗布膜を熱処理することで金属酸化膜を形成するに際して、熱処理の前又は熱処理と同時に、塗布膜が紫外線照射処理又はオゾン処理される。

紫外線処理において、紫外線は、管の外側から管壁を介して塗布膜に照射される。紫外線照射処理に使用される紫外線は、特に限定されず、水銀ランプの I 線、G 線や、300 nm 以下の波長（例えば 254 nm）の紫外線が挙げられる。照射条件は、水銀ランプの I 線、G 線の場合、20 分以上であることが好ましく、20～30 分間であることがより好ましい。300 nm 以下の波長（例えば 254 nm）の紫外線の場合、10 分以上であることが好ましく、10～20 分間であることがより好ましい。照射雰囲気は、水銀ランプの I 線、G 線の場合、特に限定されず、大気雰囲気下でもよく、300 nm 以下の波長（例えば 254 nm）の紫外線の場合、窒素又は希ガス雰囲気下であることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

また、上記紫外線照射処理を、所定パターンのマスクを介して行うことで、所定パターンの金属酸化膜を形成することができる。具体的には、図 3（a）及び（b）に示すように、管 a の内壁に塗布膜 b を形成した後、マスク e を所定の位置に形成し、マスク e を介して光源 f から紫外線を照射し、熱処理することで、所定パターンの金属酸化物膜 c を得ることができる。図 3（b）中、g は金属酸化物膜が形成されなかった領域を意味する。

## 【 0 0 1 8 】

次に、オゾン処理は、少なくともオゾンに塗布膜をさらすことにより行われる。具体的には、オゾンを 1～5 体積% 含む気体（大気、窒素、希ガス等、特に限定されない）にさらす方法が挙げられる。処理時間は 10 分以上であることが好

ましく、10～20分間であることがより好ましい。なお、オゾンは管内に十分送風されていることが好ましい。

また、上記熱処理の前に塗布液に含まれる有機溶媒を除去するために、塗布膜を乾燥処理に付してもよい。乾燥処理の条件は、塗布液の構成成分や管の径及び長さによって異なるが、60～110℃の温度下で、10～20分間行うことが好ましい。また、乾燥処理では、有機溶媒の除去を効率よく行うために、流動する雰囲気（大気等）中で行うことが好ましい。更に、乾燥処理は、必要に応じて減圧又は加圧下で行うことができる。

#### 【0019】

塗布膜形成及び塗布膜乾燥には図4に示すような装置を使用することができる。

この図において、1は管、2は第1ヒーター、3は第2ヒーター、4は塗布液、11は送液・回収ポンプ、12は塗布液収容部、13は廃液ポンプ、14は廃液収容部、15は電磁弁、16は輸液ホース、17は紫外線照射手段、18はパワースライダー、19は排気装置である。

塗布膜形成装置では、複数の管1の内面に同時に塗布膜を形成する。複数の管1はホルダー（図示していない）によって縦方向に保持されている。

パワースライダー18は、図中矢印Aで示す方向に移動可能である。第1ヒーター2と第2ヒーター3と紫外線照射手段17は、パワースライダー18に取り付けられており、パワースライダー18の移動につれて、図中矢印Aで示す方向に移動する。第1ヒーター2は、管1を部分的に覆う長さであり、第2ヒーター3は、管1を長手方向に全て覆うだけの長さを有している。

#### 【0020】

送液・回収ポンプ11は、塗布液収容部12から塗布液4を吸引して、管1内に送出し、管1の内面に塗布液4を塗布した後、その塗布液4を吸引し回収して再び塗布液収容部12に収容する。

廃液ポンプ13は、管1の内面に塗布膜を形成する際にできる液溜りの塗布液4を吸引して、廃液収容部14に排出する。

電磁弁15は、送液・回収ポンプ11と廃液ポンプ13を切り換える。

排気装置 1 9 は、塗布液 4 の乾燥時に管 1 の上方の管口から排出される揮発成分の溶媒を排気するためのものである。

#### 【 0 0 2 1 】

この塗布膜形成装置の動作を説明する。

まず、管 1 の内面に塗布液 4 を塗布する。これは、送液・回収ポンプ 1 1 で塗布液収容部 1 2 から塗布液 4 を吸引して、管 1 の下方から管 1 内に送出し、その後、管 1 の下方から塗布液 4 を吸引して、再び塗布液収容部 1 2 に収容することにより行う。そして電磁弁 1 5 を切り換える。

次に、パワースライダー 1 8 を上方に移動させて（あらかじめ移動させておいてもよい）、第 1 ヒーター 2 と第 2 ヒーター 3 と紫外線照射手段 1 7 を管 1 の上部に位置づけ、第 1 ヒーター 2 と第 2 ヒーター 3 に通電することにより、第 1 ヒーター 2 で管 1 の上部の塗布液を加熱し乾燥させる。このとき、第 1 ヒーター 2 の下方の管内部に液溜りができるので、管内にできた液溜りを廃液ポンプ 1 3 で吸引して廃液収容部 1 4 に排出する。

#### 【 0 0 2 2 】

そして、その間に、第 1 ヒーター 2 の下方に常に新しい液溜りができるように、パワースライダー 1 8 を少しずつ降下させ、この動作を順次繰り返して、第 1 ヒーター 2 と第 2 ヒーター 3 を管 1 の下部まで移動させる。これにより、管 1 の内面全体に均一な厚さで乾燥した塗布膜を形成する。

このようにして、管内の塗布液を管の上部から下部まで順次加熱しながら乾燥させる際、粘性の低下した塗布液で管の管内通孔が塞がれるようにする、つまり液溜まりを形成するので、塗布液の物理力のバランスが管の円周方向で均一に得られ、これにより、形成する塗布膜の膜厚を均一にすることができる。

#### 【 0 0 2 3 】

更に、塗布膜は、紫外線照射手段 1 7 により紫外線が照射され、塗布膜中の有機金属化合物の分解、金属酸化物のクラスタ化が促される。なお、第 2 ヒーター 3 は、この乾燥時に揮発する溶媒が乾燥された塗布膜に付着しないように蒸発させるためのものである。以上のようにして形成された塗布膜は、この後焼成装置で熱処理され金属酸化膜となる。

図 4 では、紫外線照射処理を塗布膜形成・乾燥工程で連続的に行っているが、必ずしも連続的でなくてもよく、例えば塗布膜の焼成工程で熱処理と同時に進めてもよい。

#### 【 0 0 2 4 】

上記紫外線照射処理又はオゾン処理の後、又はこれら処理と同時に進められる熱処理の条件は、有機金属化合物の種類によって異なるが、酸素含有雰囲気下、300～500℃の範囲で、30分～2時間行うことが好ましい。より具体的には、熱処理は、有機金属化合物として、カプロン酸マグネシウムを使用した場合、410～470℃、カプロン酸チタンを使用した場合、300～400℃で行うことができる。ここで、酸素含有雰囲気とは、少なくとも酸素を含有する雰囲気であり、酸素の濃度は、大気組成以上、100体積%の範囲であることがより好ましい。また、金属酸化物膜への変換効率を向上させるために、流動性の雰囲気中で熱処理を行うことが好ましい。更に、熱処理は、必要に応じて減圧又は加圧下で行うことができる。

#### 【 0 0 2 5 】

次に、上記方法により得られた金属酸化物膜をガス放電管に用いた表示装置の2次電子放出膜に使用した場合について説明する。

図 5 は本発明の方法で2次電子放出膜を内面に形成したガス放電管を用いた表示装置の一例を示す説明図である。

図において、31は前面側の基板、32は背面側の基板、21はガス放電管、22は表示電極対（主電極対）、23は信号電極（データ電極ともいう）である。

#### 【 0 0 2 6 】

細管状のガス放電管21の内部（放電空間）には、2次電子放出膜と蛍光体層が形成され、放電ガスが導入されて、両端が封止されている。信号電極23は背面側の基板32に形成され、ガス放電管21の長手方向に沿って設けられている。表示電極対22は前面側の基板31に形成され、信号電極23と交差する方向に設けられている。

信号電極23と表示電極対22は、組み立て時にガス放電管21の下側の外周

面と上側の外周面にそれぞれ密着するように接触させるが、その密着性を良くするため、表示電極とガス放電管面との間に導電性接着剤を介在させて接着してもよい。

## 【 0 0 2 7 】

この表示装置を平面的にみた場合、信号電極 2 3 と表示電極対 2 2 との交差部が単位発光領域となる。表示は、表示電極対 2 2 のいずれか一本を走査電極として用い、その走査電極と信号電極 2 3 との交差部で選択放電を発生させて発光領域を選択し、その発光に伴って当該領域の管内面に形成された壁電荷を利用して、表示電極対 2 2 で表示放電を発生させることで行う。選択放電は、上下方向に対向する走査電極と信号電極 2 3 との間のガス放電管 2 1 内で発生される対向放電であり、表示放電は、平面上に平行に配置される 2 本の表示電極間のガス放電管 2 1 内で発生される面放電である。

## 【 0 0 2 8 】

図の電極構造では、一つの発光部位に 3 つの電極が配置された構成であり、表示電極対によって表示放電が発生される構成であるが、この限りではなく、表示電極対 2 2 と信号電極 2 3 との間で表示放電が発生される構成であってもよい。

すなわち、表示電極対 2 2 とを一本とし、この表示電極を走査電極として用いて信号電極 2 3 との間に選択放電と表示放電（対向放電）を発生させる形式の電極構造であってもよい。

## 【 0 0 2 9 】

## 【実施例】

ガス放電管の内壁に 2 次電子放出膜を形成する実施例により更に本発明を説明するが、本発明は実施例により限定されない。

## 実施例 1

カプロン酸マグネシウム 1 重量部、エタノール 1 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 重量部からなる塗布液（粘度 2 0 ～ 3 0 c p s）を、ガス放電管の管状容器を構成する内径  $\phi$  0. 8 mm、長さ 2 5 0 mm のガラス細管の内壁に塗布し、乾燥処理することで塗布膜を形成した。具体的には、塗布は、細管の端部に塗布液を注入し、細管をスピナに設置し、注入した端部

を中心とするスピコート法により行った。乾燥は、70℃で15分間加熱することにより行った。塗布膜の厚さは、約25000Åであった。

## 【0030】

次に、塗布膜が形成された細管の表裏面それぞれに低圧水銀ランプから254nmの紫外線を10分間照射した。照射後、450℃を上限とする熱処理を30分間行うことで酸化マグネシウム膜を得た。

得られた酸化マグネシウム膜の厚さは、薄いところで3000Å、厚いところで4500Åであった。これに対して、紫外線照射を行わなかった場合、得られた酸化マグネシウム膜の厚さは、薄いところで1000Å、厚いところで8000Åであった。よって、紫外線照射により、酸化マグネシウム膜の厚さを均一にできることがわかった。

## 【0031】

## 実施例2

カブロン酸マグネシウム1重量部、エタノール0.5重量部、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート0.4重量部からなる塗布液（粘度350～400cps）を、内径φ0.8mm、長さ1000mmのガラス細管の内壁に塗布し、乾燥処理することで塗布膜を形成した。具体的には、塗布は、垂直に立てた細管の下端開口部より塗布液を注入して細管内部を塗布液で埋め、その後塗布液をゆっくり排出することで行った。乾燥は、塗布液を排出するに際して、細管を満たす塗布液の上面近傍の管壁に付着する塗布液を、細管を満たす塗布液の上面の移動に追従走査する局所ヒーターにより行った。塗布膜の厚さは、約20000Åであった。

## 【0032】

次に、塗布膜が形成された細管の表裏面それぞれに超高圧水銀ランプからG線とI線の混合紫外線を20分間照射した。照射後、450℃を上限とする熱処理を30分間行うことで酸化マグネシウム膜を得た。

得られた酸化マグネシウム膜の厚さは、薄いところで3000Å、厚いところで4500Åであった。これに対して、紫外線照射を行わなかった場合、得られた酸化マグネシウム膜の厚さは、薄いところで1000Å、厚いところで8000Åであった。



0 Åであった。よって、紫外線照射により、酸化マグネシウム膜の厚さを均一にできることがわかった。

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、熱処理することにより金属酸化膜となる有機金属化合物を使用して、管の内壁のような立体的な面に対してより均一な厚さで金属酸化膜を形成する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の金属酸化膜の形成方法の概略説明図である。

【図 2】

本発明の金属酸化膜の形成方法の概略説明図である。

【図 3】

本発明の金属酸化膜の形成方法の概略説明図である。

【図 4】

本発明の金属酸化膜の形成方法に使用される装置の概略説明図である。

【図 5】

本発明の方法で 2 次電子放出膜を内面に形成したガス放電管を用いた表示装置の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

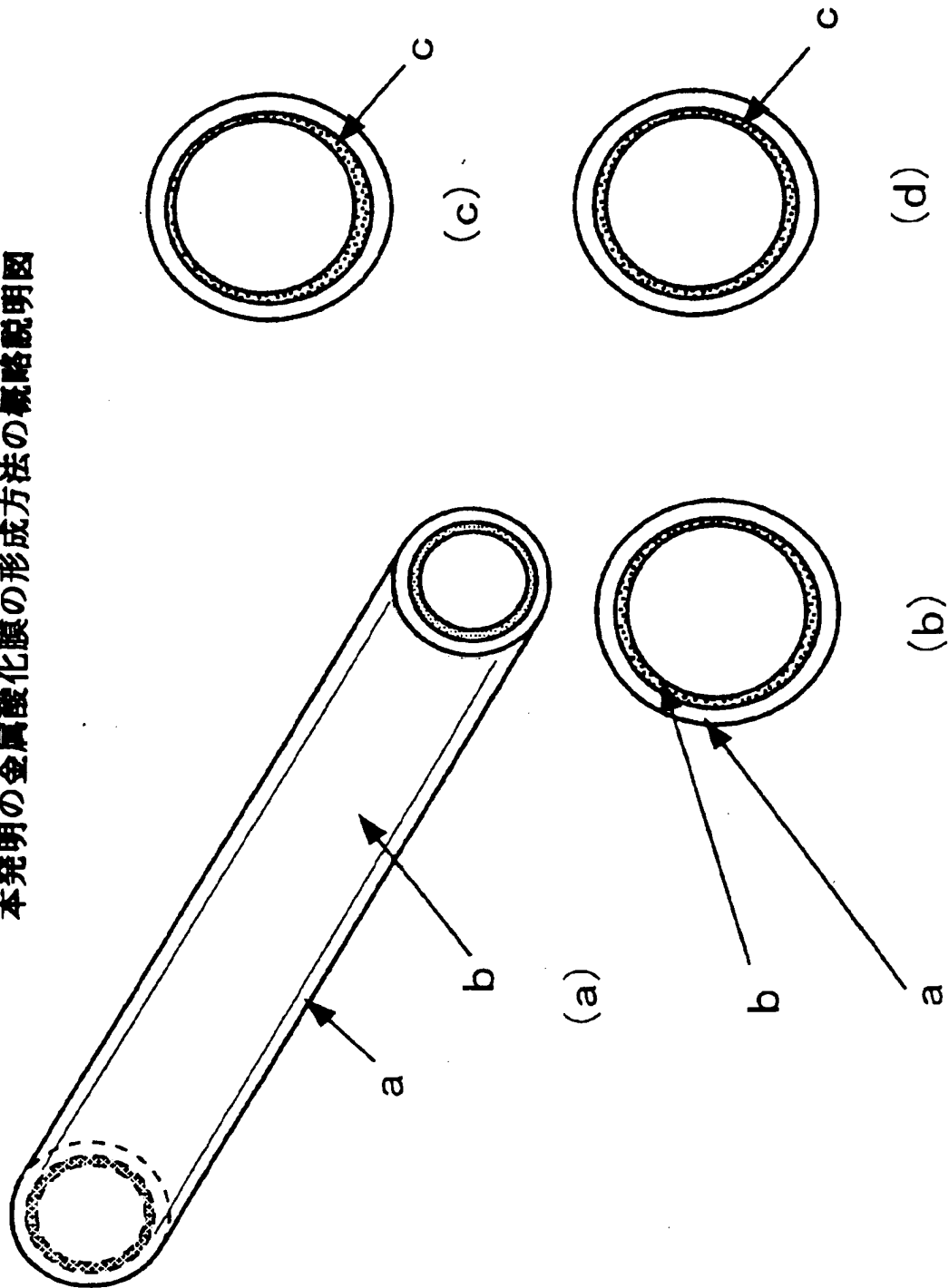
- a 管
- b 塗布膜
- c 金属酸化物膜
- d オゾンを含む気体
- e マスク
- f 光源
- g 金属酸化物膜が形成されなかった領域
- 1 管（ガス放電管）
- 2 第 1 ヒーター

- 3 第 2 ヒーター
- 4 塗布液
- 1 1 送液・回収ポンプ
- 1 2 塗布液収容部
- 1 3 廃液ポンプ
- 1 4 廃液収容部
- 1 5 電磁弁
- 1 6 輸液ホース
- 1 7 紫外線照射手段
- 1 8 パワースライダー
- 1 9 排気装置
- 2 1 ガス放電管
- 2 2 表示電極対（主電極対）
- 2 3 信号電極（データ電極）
- 3 1 前面側の基板
- 3 2 背面側の基板

【書類名】 図面

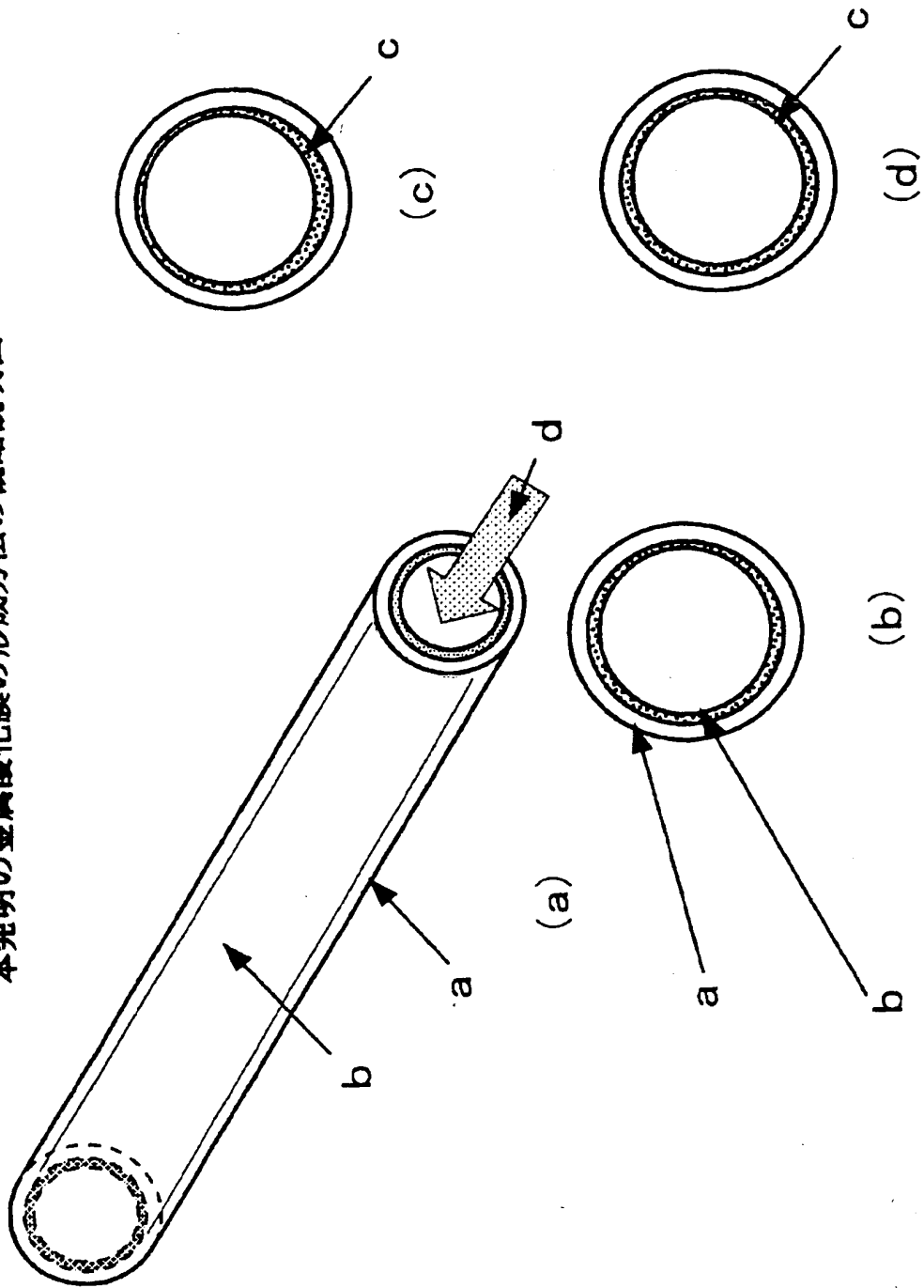
【図 1】

本発明の金属酸化膜の形成方法の概略説明図



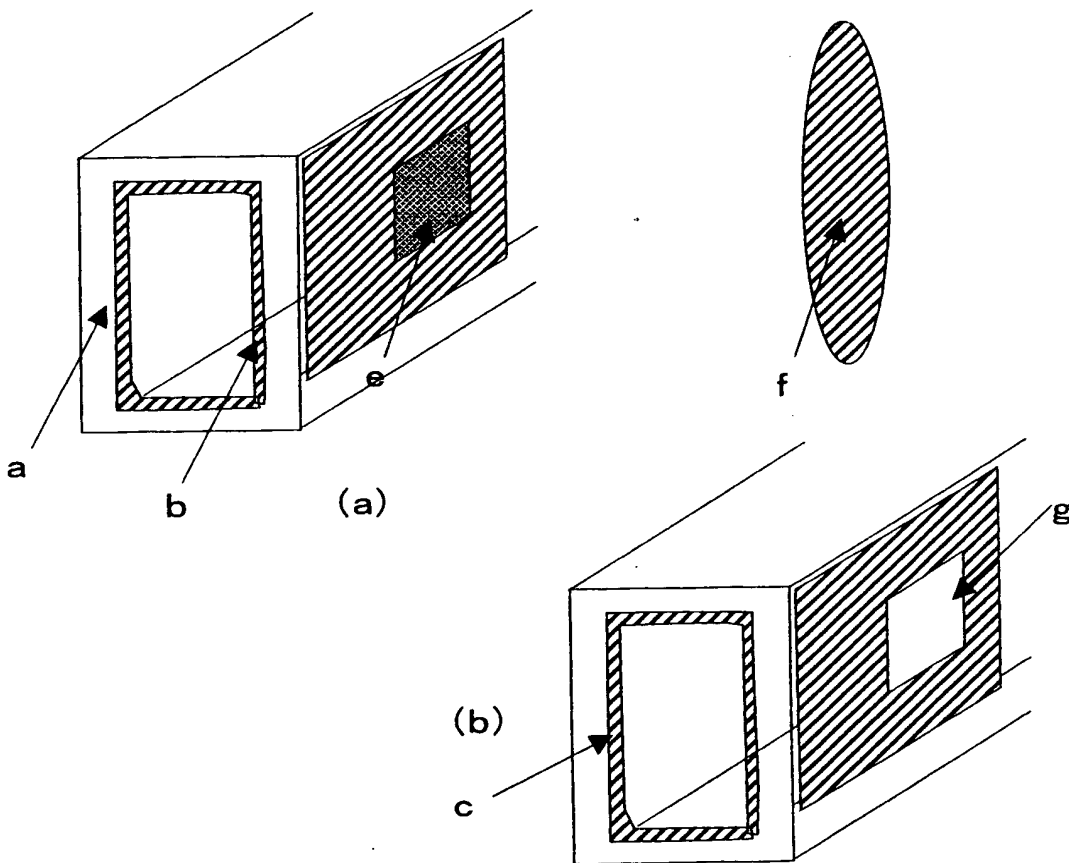
【図 2】

本発明の金属酸化膜の形成方法の概略説明図



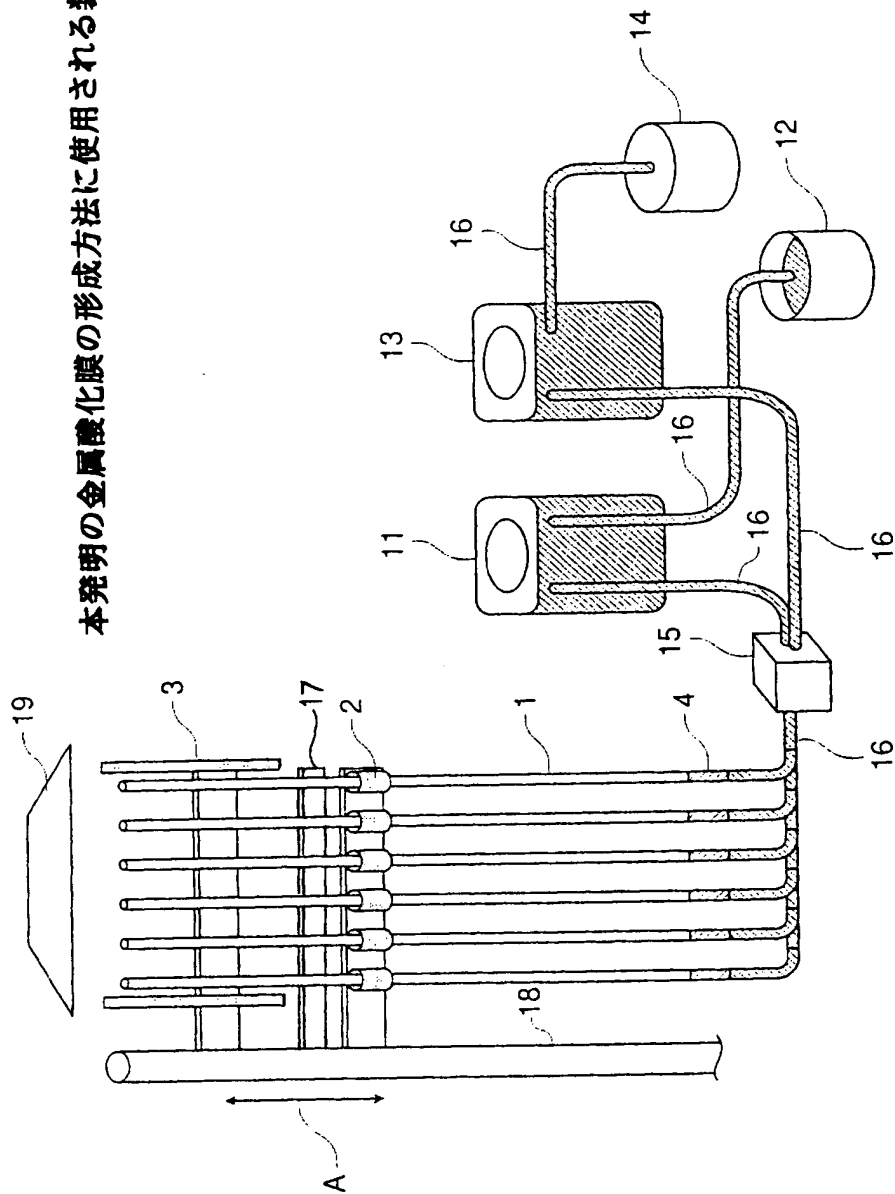
【図 3】

本発明の金属酸化膜の形成方法の概略説明図



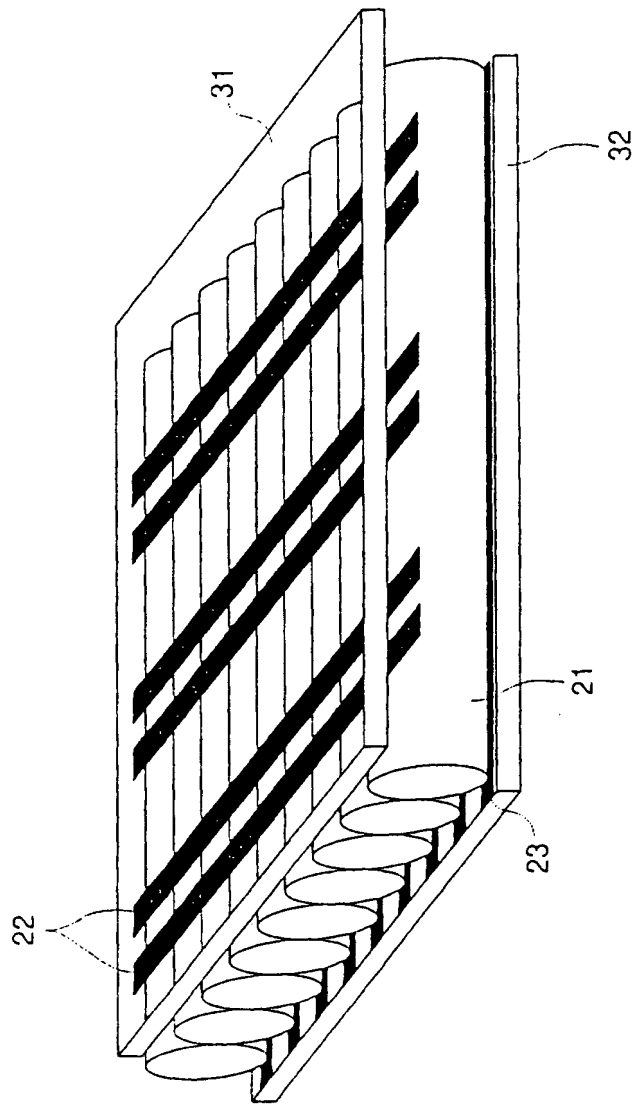
【図 4】

本発明の金属酸化膜の形成方法に使用される装置の概略説明図



【図 5】

本発明の方法で二次電子放出膜を内面に形成した  
ガス放電管を用いた表示装置の一例を示す説明図



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 管の内壁のような立体的な面に対してより均一な厚さで金属酸化膜を形成する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 管の内壁に形成された有機金属化合物を含む塗布膜を熱処理することで金属酸化膜を形成するに際して、熱処理の前又は熱処理と同時に、塗布膜を紫外線照射処理又はオゾン処理することを特徴とする金属酸化膜の形成方法により上記課題を解決する。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005223]

1. 変更年月日	1996年 3月26日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
氏 名	富士通株式会社